

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268115

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
C09D161/28
C09D175/04

(21)Application number : 06-064187

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIAKI
MATSUO RYUKICHI

(54) GAS BARRIER LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a readily producible gas barrier laminated film, having flexibility, heat, moisture and water resistances and excellent in gas barrier properties to oxygen, water vapor, etc.

CONSTITUTION: This gas barrier laminated film is obtained by coating a vapor deposition layer 3 comprising an inorganic compound on a substrate 2 comprising a polymeric resin composition as the first layer with a coating agent containing a mixed solution of one or more metallic alkoxides or a hydrolyzate thereof with an isocyanate compound having at least two isocyanate groups in the molecule as a main agent, drying the resultant coating by heating and then laminating the formed film layer 4 as the second layer to the first layer. The resultant laminated film manifests high gas barrier properties and flexibility so as to withstand the deformation to some extent and has water and moisture resistances.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-268115

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04		P		
C 0 9 D 161/28	PHK			
175/04	PHW			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-64187

(22)出願日 平成6年(1994)3月31日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 松尾 龍吉

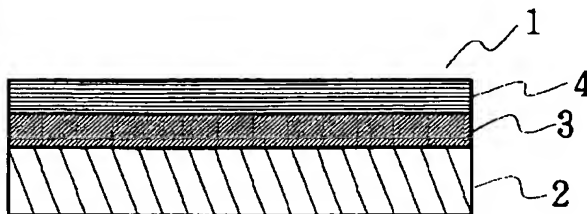
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム

(57)【要約】

【目的】可撓性を有するとともに酸素、水蒸気などに対するガスバリア性に優れ、耐熱性、耐湿性、耐水性を有し、かつ製造が容易なガスバリア性積層フィルムを提供する。

【構成】高分子樹脂組成物からなる基材2上に、無機化合物からなる蒸着層3を第1層とし、1種以上の金属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなる被膜層4を第2層として積層することにより、高いガスバリア性を示し、かつ耐水性、耐湿性を有するとともにある程度の変形に耐える可撓性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第 1 層とし、1 種以上の金属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなる被膜層を第 2 層として積層してなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項 2】 前記コーティング剤に塩化錫を含むことを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 3】 前記コーティング剤にメラミン或いはメラミン樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 4】 前記コーティング剤にホルムアルデヒドを含むことを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、食品、医薬品等の包装分野に用いられるガスバリア性積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、食品、医薬品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、とくに食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

【0003】 そのため、従来からポリビニルアルコール（以下、PVA とする）、エチレンビニルアルコール重合体（EVOH）、或いはポリ塩化ビニリデン樹脂（以下、PVDC とする）など一般にガスバリア性が比較的高いと言われる高分子樹脂組成物をラミネート又はコーティングによりガスバリア性積層フィルムとして包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。また、適当な高分子樹脂組成物（単独では、高いガスバリア性を有していない樹脂であっても）に Al などの金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムや最近では一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物（SiO_x）薄膜、酸化マグネシウム（MgO）薄膜を透明性を有する高分子材料からなる基材上に蒸着などの形成手段により形成された蒸着フィルムが開発されており、これらは高分子樹脂組成物からなるガスバリア材より優れたガスバリア特性を有しており、高湿度下での劣化も少なく、包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用され始めている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上述の PV

A、EVOH 系の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層フィルムは、温度依存性及び湿度依存性が大きいと、高温又は高湿度下においてガスバリア性の低下が見られ、とくに水蒸気バリア性がなく、包装の用途によっては煮沸処理やレトルト処理を行うとガスバリア性が著しく低下することがある。また PVDC 系の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層フィルムは、湿度依存性は小さいが、酸素バリア性を $1 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下とする高ガスバリア材（ハイガスバリア材）を実現することは、困難であるという問題がある。また被膜中に塩素を多量に含むため、焼却処理やリサイクリングなど廃棄物処理の面で問題がある。

【0005】 さらに上述の金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムや一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物薄膜、酸化マグネシウム（MgO）薄膜を蒸着した蒸着フィルムは、樹脂フィルムと蒸着金属であるように明らかに両者の機械的性質、化学的性質、熱的性質などの物性が非常に異なっていることから、ガスバリア層に用いられる無機化合物の薄膜が可撓性に欠け、揉みや折り曲げに弱く、また基材との密着性が悪いと、取り扱いに注意を要し、とくに印刷、ラミネート、製袋など包装材料の後加工の際に、クラックを発生しガスバリア性が著しく低下する問題がある。また、形成方法に真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ化学気相成長法などの真空プロセスを用いて形成するため、装置が高価であり、また形成工程において局部的に高温となり、基材に損傷を生じたり、低分子量部或いは可塑剤などの添加剤部などの分解、脱ガスなどを起因とする無機薄膜中に欠陥、ピンホール等を発生することがあり、高いガスバリア性を達成できないこと、コスト的に高価となるとという問題を有している。

【0006】 そこで、上記問題に対して、特開昭 62-295931 号公報に記載されるように、基材に金属アルコキシドの被膜を形成してなるガスバリア材が提案されている。このガスバリア材は、ある程度の可撓性を有するとともに、液相コーティング法による製造ができるため、コスト的にも安価とすることができる。

【0007】 しかしながら、上記ガスバリア材は、基材単体の場合に比べて、ガスバリア性が向上すると言えるが、絶対的なガスバリア性を有するとは言えないものであった。

【0008】 そこで、本発明は、可撓性を有するとともに酸素、水蒸気などに対するガスバリア性に優れ、耐熱性、耐湿性、耐水性を有し、かつ製造が容易なガスバリア性積層フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の発明は、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第 1 層とし、1 種以上の金属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも 2 個以上の

イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなる被膜層を第2層として積層してなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

【0010】請求項2に記載の発明は、請求項1記載の発明に基づき、コーティング剤に塩化錫を含むことを特徴とするのである。

【0011】請求項3に記載の発明は、請求項3記載の発明に基づき、コーティング剤にメラミン或いはメラミン樹脂を含むことを特徴とするのである。

【0012】請求項4に記載の発明は、請求項3記載の発明に基づき、コーティング剤にホルムアルデヒドを含むことを特徴とするのである。

【0013】

【作用】本発明によれば、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、1種以上の金属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなる被膜を第2層として積層することにより、第2層が第1層の無機化合物からなる蒸着層に生じるピンホール、クラック、粒界などの欠陥或いは微細孔を充填、補強することで、緻密構造が形成され、高いガスバリア性を示し、かつ耐水性、耐湿性を有するとともにある程度の変形に耐えられる可撓性を有する。

【0014】

【実施例】本発明の一実施例を詳細に説明する。図1は本発明のガスバリア性積層フィルムの構成を説明する概略図である。

【0015】図1において、1はガスバリア性積層フィルムあり、基材2、第1層である無機蒸着層3、第2層である被膜層4である。基材2は、シート状またはフィルム状のものであって、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロンー6、ナイロンー66等）、ポリ塩化ビニル、ポリイミドなど、或いはこれら高分子の共重合体など通常包装材料として用いられるものが使用できる。基材は用途に応じて上記材料から適宜選択される。

【0016】この基材2に用いられる高分子樹脂材料に、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができ、必要に応じて適宜添加される。

【0017】さらに基材2の表面をコロナ処理、アンカーコート処理等の表面改質を行い、被膜の密着性を向上させることも可能である。

【0018】第1層である無機蒸着層3は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、錫などの酸化物、窒

化物、弗化物の単体、或いはそれらの複合物からなり、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ気相成長法（CVD法）などの真空プロセスにより形成される。

【0019】無機蒸着層3の膜厚は、用途や第2層の膜厚によって異なるが、数十Åから5000Åの範囲が望ましいが、50Å以下では薄膜の連続性に問題があり、また3000Åを越えるとクラックが発生しやすく、可撓性が低下するため、好ましくは50～3000Åである。

10 【0020】第2層である被膜層4は、1種以上の金属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を基材2上の無機薄膜層3にコーティング、加熱乾燥し、形成したものである。コーティング剤に含まれる各成分について以下に詳述する。

【0021】本発明でコーティング剤に用いられる分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基（NCO基）を有するイソシアネート化合物は、例えばトリレンジイソシアネート（TDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート（TTI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）等のモノマー類とこれらの重合体及び誘導体などがある。

【0022】また金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン〔Si(OC₂H₅)₄〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔Al(O-2'-C₃H₇)₃〕などの一般式、

30 (M: Si、Ti、Al、Zr等の金属、R: CH₃、C₂H₅等のアルキル基) で表せるものであり、予め水（触媒としての塩酸などを添加）を加え、加水分解させた溶液としても用いられる。

【0023】さらにコーティング剤に加えられる塩化錫は、塩化第一錫（SnCl₂）、塩化第二錫（SnCl₄）、或いはそれらの混合物であってもよく、無水物でも水和物でも用いることができる。

【0024】さらにコーティング剤にはメラミン、メラミン樹脂が加えられる。詳しくはメラミン単体、或いはメラミンとホルムアルデヒドを反応させて得られるメチロールメラミン、ジメチロールメラミンなどの付加体、さらにこれらの重縮合体であるメラミン樹脂である。

【0025】上述した各成分を単独またはいくつかを組み合わせてコーティング剤に加えることができ、さらにコーティング剤のバリア性を損なわない範囲で、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0026】コーティング剤の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いら

れる。被膜の厚さはコーティング剤の種類によって異なるが、乾燥後の厚さが約0.01~100 μ mの範囲であればよいが、50 μ m以上では、膜にクラックが生じやすくなるため、0.01~50 μ mとすることが望ましい。

【0027】さらに本発明のガスバリア性積層フィルム上には、必要に応じてヒートシール可能な熱可塑性樹脂層、印刷層を被膜層上または基材2上に積層することができ、また複数の樹脂を接着層を介して積層することも可能である。

【0028】本発明のガスバリア性積層フィルムを具体的な実施例を挙げて説明する。

【0029】〔実施例1〕厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート（以下、PETとする）を基材とし、その上面にSiO₂（酸化珪素）を蒸着源とし、電子線加熱方式による真空蒸着法により、膜厚400Åの薄膜層を形成し、さらに下記組成を組み合わせ、所定の割合に混合してなるコーティング剤をバーコーターにより塗布し乾燥機で120℃、1分間乾燥させ、膜厚約0.3 μ m*

（コーティング剤の組成）

実施例 No. 1	(A) / (C)	配合比 (wt%) 60/40
実施例 No. 2	(A) / (D)	配合比 (wt%) 70/30
実施例 No. 3	(A) / (D) / (E)	配合比 (wt%) 70/30/2
実施例 No. 4	(A) / (D) / (F)	配合比 (wt%) 70/30/2
実施例 No. 5	(A) / (D) / (G)	配合比 (wt%) 70/30/1
実施例 No. 6	(B) / (D)	配合比 (wt%) 70/30
比較例 No. 1	コーティング無し	配合比 (wt%)

【0032】得られたガスバリア性積層フィルムのガスバリア性を酸素透過度及び水蒸気透過度の測定により評価した。酸素バリア性を25℃-100%RH雰囲気下で酸素透過度測定装置（モダンコントロール社製 MOCON OXTRAN 10/40A）を用いて測定し、水蒸気バリア性を40℃-90RH雰囲気下で水蒸*

*の被膜を形成しガスバリア性積層フィルムを得た。

【0030】（コーティング剤の成分）

(A) テトラエトキシシラン [Si (OC₂H₅)₄] : 以下、TEOSとする] 10.4gに塩酸（0.1N）4.5gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3wt%（SiO₂換算）に酢酸エチルで希釈した加水分解溶液。

(B) テトラブトキシジルコニウム [Zr (OC₄H₉)₄] の固形分3wt%（ZrO₂換算）の酢酸エチル溶液。

(C) イソホロンジイソシアネート（IDPI）の3wt%酢酸エチル溶液。

(D) テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）3wt%酢酸エチル溶液。

(E) 塩化第一錫（無水物）の3wt%の酢酸エチル溶液。

(F) メラミンの3wt%の酢酸エチル溶液。

(G) ホルマリン3wt%水溶液

【0031】

※気透過度測定装置（モダンコントロール社製 PERMATRAN W6）を用いて測定し、その結果を表1に示す。なお比較例としてコーティングなしの蒸着膜のみのフィルムも作製し同様に測定評価した。

【0033】

【表1】

実施例No.	コーティング剤 配合比 (wt%)	酸素透過度 (cm ³ /m ² ・atm・day)	水蒸気透過度 (cm ³ /m ² ・atm・day)
実施例No.1	A/C 60/40	0.5	0.5
実施例No.2	A/D 70/30	0.6	0.5
実施例No.3	A/D/E 70/30/2	0.5	0.3
実施例No.4	A/D/F 70/30/2	0.4	0.2
実施例No.5	A/D/G 70/30/1	0.5	0.4
実施例No.6	B/D 70/30	0.6	0.5
比較例No.1	コーティングなし	2.5	1.8

【0034】これらから蒸着フィルムにコーティング剤を塗布したもの実施例（No. 1~6）は酸素バリア性及び水蒸気バリア性はともに、コーティング無しの比較例No. 1に比べ高く、高ガスバリア性を示した。

【0035】〔実施例2〕実施例1のNo. 2、No. 4の積層フィルムのコーティング面を接着面としてポリオールイソシアネート系接着剤にて未延伸ポリプロピレン（CPP、30 μ m）フィルムと接着シラミネート

フィルムを作製しガスバリア性積層フィルムを得た。同様に酸素透過度及び水蒸気透過度の測定と接着強度の測定を行い評価した。接着強度の測定は、15mm幅、T字剥離、300mm/minの条件で行った。その結果を表2に示す。なお比較例No. 2として、蒸着膜を施*

* されていないPETフィルムにコーティングし膜厚0.3μmの被膜を形成した積層フィルムについても同様に測定評価した。

【0036】

【表2】

実施例No	コーティング剤	酸素透過度	水蒸気透過度	接着強度(g)
実施例No. 7	NO. 2	0.5	0.4	830
実施例No. 8	NO. 4	0.3	0.1	950
比較例No. 2	無し	2.0	1.3	450

【0037】〔実施例3〕実施例2のNo. 8、No. 9、比較例No. 2の蒸着膜にコーティングにより被膜を施し、さらにCPPをラミネートした積層フィルムを引張試験機を用いて所定伸率引張り試験を行った後、酸※

※素透過度、水蒸気透過度の測定及び可撓性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

伸度 (%)	酸素透過度 (cm ³ /m ² · atm · day)			水蒸気透過度 (cm ³ /m ² · atm · day)		
	実施例 NO. 9	実施例 NO. 10	比較例 NO. 2	実施例 NO. 9	実施例 NO. 10	比較例 NO. 2
0	0.6	0.3	2.0	0.4	0.1	1.3
2.5	0.6	0.4	7.3	0.7	0.4	4.2
5.0	0.8	0.5	22	1.0	1.2	8.0
7.5	2.1	1.6	85	2.2	1.7	12
10.0	5.0	2.5	125	5.3	4.8	12

【0039】比較例 (No. 3) の蒸着膜のみのフィルムは数%の伸びで引っ張りによる変形に耐えられず膜にクラックを生じ、ガスバリア性が著しく低下したが、本発明のガスバリア性積層フィルムは5%程度まではほとんど劣化が認められず、その後の引っ張りによる変形によってもその劣化は少なく、比較例の蒸着膜単体の積層フィルムに比べてかなりの可撓性を有している。

【0040】〔実施例4〕PETフィルム (12μm) を基材として、その片面にそれぞれAl₂O₃、SnO₂、MgOを蒸着源として電子線加熱方式により真空蒸★

★着法により、膜厚400Åの薄膜層を形成し、さらにこの薄膜層上に実施例1のNo. 4のコーティング剤を用いて、実施例1と同様に被膜を形成した実施例No. 11、No. 12、No. 13について、酸素透過度及び水蒸気透過度の測定評価を行った。なお比較例としてコーティング無しのものを同様に測定評価した。その結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

実施例No	蒸着源	コーティング剤	酸素透過度 (cm ³ /m ² · atm · day)	水蒸気透過度 (cm ³ /m ² · atm · day)
比較例No. 3	Al ₂ O ₃	なし	2.8	1.2
実施例No. 11		あり	0.3	0.1
比較例No. 4	SnO ₂	なし	1.5	1.5
実施例No. 12		あり	0.6	0.4
比較例No. 5	MgO	なし	2.6	1.0
実施例No. 13		あり	0.4	0.1

【0042】

【発明の効果】以上述べたように本発明のガスバリア性

積層フィルムは、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、1種以上の金

属アルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなる被膜を第2層として積層してなることにより、高いガスバリア性を有し、かつ可撓性、耐水性、耐湿性に優れ、さらに他の樹脂と積層しても、その強度は十分実用に耐えるものである。すなわち高湿度雰囲気下においてもガスバリア性を損なうことなく、食品や医薬品など内容物を劣化させることなく長期保存を可能とするものである。また包装材料として印刷*

やラミネート、製袋など後加工においてもガスバリア性を損なうことがないとする効果を奏する。

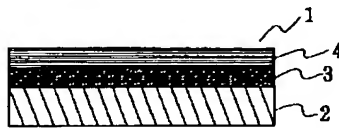
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガスバリア性積層フィルムの構成を説明する概略断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|--------------|
| 1 | ガスバリア性積層フィルム |
| 2 | 基材 |
| 3 | 無機蒸着層 |
| 4 | 被膜層 |

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.